

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234985

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C10M 103/02		Z 9159-4H		
B01J 13/00		B 6345-4G		
C01B 31/02	101	B		
// C10N 40:14				
70:00				

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平5-21159

(22)出願日 平成5年(1993)2月9日

(71)出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 原 岡 卓 司

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(74)代理人 弁理士 渡辺 望 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気粘性流体

(57)【要約】

【目的】一定の電圧を印加した時に起こる流体の粘性変化が流体中を流れるより小さな電流値で実現でき、また、初期粘度が小さい電気粘性流体を得る。

【構成】300～500℃の熱処理時に軟化溶融する状態を経て製造される炭素質粉末または炭素質粉末の原料が窒素、酸素、硫黄成分を実質的に含有しない有機化合物である炭素質粉末を分散させてなる電気粘性流体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】電気絶縁性に優れた油状媒体に誘電体微粒子を分散させることにより得られる電気粘性流体において、300～500℃の熱処理時に軟化溶融状態を経て製造される炭素質粉末を分散質とする電気粘性流体。

【請求項2】電気絶縁性に優れた油状媒体に誘電体微粒子を分散させることにより得られる電気粘性流体において、炭素質粉末の原料が、窒素、酸素、硫黄成分を実質的に含有しない有機化合物を用いて製造される炭素質粉末を分散質とする電気粘性流体。

【請求項3】炭素質粉末の原料が、炭化反応時に300～500℃で軟化溶融状態にある有機化合物である請求項1に記載の電気粘性流体。

【請求項4】炭素質粉末の原料が、窒素、酸素、硫黄成分を実質的に含有しない有機化合物である請求項3に記載の電気粘性流体。

【請求項5】炭素質粉末の原料が、縮合芳香環化合物を重合して得られるピッチである請求項4に記載の電気粘性流体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】電気粘性流体とは流体に電界を加えることにより流体の見掛け粘度が迅速かつ可逆的に変化する現象を呈する流体であり、一般的には電気絶縁性の優れた油状媒体に誘電体である微粒子を分散させることにより構成されている。

【0002】この電気粘性流体の特徴は古くから知られ、クラッチ、バルブ、エンジンマウント、アクチュエーター、ロボットアーム等の装置や部品を電気的に制御するための構成要素としての応用が検討されてきた。本発明はかかる電気粘性流体に関するものである。

## 【0003】

【従来の技術】従来、電気粘性流体の分散相構成成分として用いられる固体微粒子としては、微細化して表面に水を吸着させたセルロール、デンプン、シリカゲル、イオン交換樹脂等が知られている。また他の成分である液相構成成分としては、PCB、セバシン酸ブチル、スピンドル油、トランス油、塩化パラフィン、シリコン油等の電気絶縁性の高い油状媒体が知られている。こうした電気粘性流体は、例えば米国特許第2886151号、第3047507号或いは特開昭53-17585号、特開昭53-93186号、特開昭57-47234号、特開昭61-44998号、特開昭61-259752号、特開昭62-95397号、特開平1-207395号等に開示されている。しかし、これまで主として開発されてきた電気粘性流体は固体微粒子に水分を吸着させたものであるため使用温度範囲が-20℃～+70℃と狭く、また長期的には水分の揮発によりその性能が低下しやすいとの欠点を持っており、実用性に乏しい。実用価値のある極めて高性能かつ安定性の高い電気

粘性流体は開発されていない。

【0004】このため、こうした従来の電気粘性流体が持つ欠点を解消すべく、種々の改善が各方面で行われている。その主流は高誘電性液体として水を使用しない、非水系固体微粒子の開発である。その代表例として、例えば特開平1-284594号、特開平1-164823号、特開平2-235994号等を挙げることができる。

## 【0005】

- 10 【発明が解決しようとする課題】電気粘性流体における電気粘性効果の発現機構は未だ充分には解明されていない。しかし、一般には、外部電界により固体微粒子に分極が生じ、この分極した粒子が静電引力により相互に結合し、架橋を生ずる結果、粘度が増大すると言われている。

- 【0006】この想定されるメカニズムから考えて、適度に炭化度(C/H・炭素原子と水素原子の比)を制御した炭素質粉末を固体微粒子として分散させた電気粘性流体が優れた性能を発揮し、従来の吸水性の固体微粒子を使用することから来る電気粘性流体の問題点であった使用温度範囲が狭いこと、および長期的使用による性能の不安定性等の問題点を解決し、その実用性に大いに寄与すると考えられる。こうした観点から本発明者等を中心として、炭化度(C/H)等の品質を厳密に制御した炭素質粉末が非水系の固体微粒子として、極めて高性能を有することが開示されている(特開平3-279206号)。特開平3-279206号公報記載の発明によれば、石炭、石炭系タール・ピッチ、石炭液化物、コークス類、石油系タール・ピッチおよび樹脂類よりなる群より選ばれる有機化合物を原料として、かかる有機物を300～800℃での熱処理を実施したのち、粒度調整することにより得られる炭素質粉末が電気粘性流体用固体微粒子として優れた性能を発揮することが示されている。本発明は優れた性能を発揮すると期待される炭素質粉末を固体微粒子として分散させた電気粘性流体の中でも、より高性能を示す電気粘性流体を提供しようとするものである。

## 【0007】

- 【課題を解決するための手段】本発明は、従来の電気粘性流体が持っていた使用温度範囲が狭いこと、および長期的な使用における性能の不安定性等の問題点がなく、優れた電気粘性効果を示す炭素質誘電体微粒子を使用する電気粘性流体の一層の改善を目的としたもので、炭化度を調整した炭素質粉末であって、その炭化反応の際に300～500℃の温度領域で軟化溶融状態を経る有機化合物および/または窒素、酸素、硫黄成分を実質的に含有しない有機化合物を原料とした炭素質粉末を分散させてなる電気粘性流体を基本要件とする。また、炭素質粉末の原料が、縮合芳香環化合物を重合して得られるピッチであることがより好ましい。ここで、軟化溶融と

は、炭化反応生成物の粉末、粒子もしくは塊が反応槽内で溶融して均一な液相を形成している状態をいう。

【0008】電気粘性流体に要求される特性としては、外部電界下で低電流により大きな粘性変化（見掛け粘度の増加）をもたらすことに加え、固体微粒子が油状媒体中で沈降しないこと、更に長期的な使用や温度変化に対して安定であること、電界の印加に対する応答性に優れていること、および電界を印加しないときの流体の粘度（以下初期粘度と称す。）ができるだけ低いこと等が挙げられる。

【0009】すなわち、外部電界下で低電流であれば、電気粘性流体を用いる各種装置のエネルギー効率を向上することが可能となる。また、初期粘度が低い流体を達成する炭素質粉末は、所定の初期粘度が要求される流体において、初期粘度が高い流体の炭素質粉末に比し、炭素質粉末の配合量を高めることができ、その結果高い電気粘性変化が実現できる。

【0010】こうした電気粘性流体に要求される特性を満足する炭素質粉末の必要要件については例えば特開平3-279206号に炭素原子と水素原子の比（C/H）が1.70～3.50の範囲であること、平均粒径が0.5～40 $\mu$ mであること、軽質分が少ないこと、微粒子含有量が少ないこと、更にはフリーカーボンを含むしないこと等が挙げられている。また、こうした炭素質粉末の製造方法としては、各種の有機化合物を300～800 $^{\circ}$ Cの温度範囲で必要に応じて、溶剤抽出あるいは数段階の熱処理をへて製造する方法が開示される。

【0011】本発明者等は電気粘性流体における炭素質粉末の電気粘性効果発現機構について詳細に検討した。その結果、電気粘性流体における炭素質粉末の電気粘性効果は、炭素質粉末の出発原料である有機化合物を熱処理する時に起こる重縮合反応と官能基の脱離反応により形成される多環芳香族化合物と残存する側鎖化合物に起因する電子分極と配向分極によりもたらされと考えた。通常、熱処理温度の上昇に伴って多環芳香族化合物が成長し、誘電率が増加するが、このとき同時に電導度も上昇し、流体としたときの電界印加時の粘度増加量および電流値は共に上昇していく。

【0012】ところが、有機化合物原料の熱処理、炭化時において、熱処理温度300～500 $^{\circ}$ Cにおいて内容物が軟化溶融状態を示した場合には、得られた炭素質粉末を分散させた電気粘性流体の性能が、軟化溶融状態を示さずに炭化した場合と比較してより優れた性能が得られることを見いだした。さらに、上記出発原料中に窒素、酸素、硫黄成分を実質的に含有しない有機化合物を使用した場合に電気粘性流体の性能の向上が一段と促進することも合わせて見いだした。

【0013】ここで言う性能とは、一定の電圧を印加した時に起こる流体の粘度変化が流体中を流れるより小さな電流値で実現できることおよび初期粘度のより小さい

流体が製造可能なことを言う。これらの特性と関係する因子は必ずしも明確にはなっていないが、大きな粘度変化を実現する点に関して言えば、有機化合物の熱処理時に、 $\pi$ 電子に富んだ平面性に優れた多環芳香族化合物が多く生成することが重要であると考えている。これには、より小さな縮合芳香族化合物の分子が並行に再配列することが必要であり、そのためには300～500 $^{\circ}$ Cにおいて軟化溶融状態を示すことが必要であると予想される。

10 【0014】このように300～500 $^{\circ}$ Cの温度範囲で軟化溶融状態を経た後に炭化して得られる炭素質粉末は、より平面的な多環芳香族成分が多くなり、結果としてこのような炭素質粉末を分散した流体は優れた誘電分極に起因する大きな粘度変化を示す。また、窒素、酸素、硫黄原子を分子内に含む有機化合物を出発原料とした場合には、炭素質粉末内の多環芳香族分子の環内あるいは官能基として残存するこれらの原子が分子の分極の極性を高め、電導性増加の要因になるものと推測される。さらに初期粘度が低くなる要因としては、300～500 $^{\circ}$ Cの温度範囲で軟化溶融状態となることにより炭素質粉末に細孔が生成しにくくなり、比表面積の小さな粉末を製造できる点にあると考えている。比表面積のより低い粉末ほどシリコンオイル等の電気絶縁性油との接触面積が低下し、分散性が向上すると推測される。

20 【0015】本特許で言う300～500 $^{\circ}$ Cの温度領域で軟化溶融状態を示す有機化合物としては、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール等の熱可塑性樹脂類、石炭系または石油系のタール、ピッチ類あるいはアセナフチレン、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン等の縮合芳香族化合物の重合物またはナフタセン等のモノマーまたは重合物をあげることができる。また、アセナフチレン、水素化ビレン等の熱処理によって重合反応する化合物も熱処理時に300～500 $^{\circ}$ Cの温度範囲で軟化溶融状態を示すものであれば使用可能である。これらの重合物としては、例えばHF-BF<sub>3</sub>等の酸触媒を用いて製造された重合物が挙げられる。

30 【0016】これらの有機化合物は、炭素質粉末の出発原料として単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。また、アセナフチレン、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン等の多環芳香族化合物の重合物は窒素、酸素、硫黄成分を実質的に含有しない有機化合物の例でもある。

40 【0017】ここで、実質的に含有しないとは、窒素、酸素、硫黄成分がそれぞれ単独でも混合物としても総量で1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下である場合をいう。

50 【0018】本発明の電気粘性流体は、上述の有機化合物を熱処理および粉碎分級によって得られた炭素質粉末と電気絶縁性の油状媒体とからなり、必要に応じて粉末の油状媒体中での分散状態を安定化するための分散剤お

5

よび電圧印加時の粘性変化量をさらに増大させるための添加剤を加えて使用する。

【0019】上記、有機化合物の熱処理条件は、最終的に得られる炭素質粉末の炭素原子と水素原子の数の比である炭化度(C/H)が1.70~3.50の範囲、好ましくは2.00~3.50、特に好ましくは2.20~3.00の範囲となるように調整する。炭化度が1.70より低い場合には流体とした場合に電圧印加時の粘性変化が発現しない。3.50を越える場合には粉末の電導度が高くなりすぎて実用上エネルギーロスが大きく

なる。【0020】また、このような熱処理は、最終的に得られる炭素質粉末の熱天秤(TGA)で窒素流通下で室温から連続的に一分間に10℃の温度で昇温した時の室温~200℃の温度範囲における重量減少率が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下になるまで行うのが良い。こうした低沸点成分は高温使用時もしくは長期使用時において粉末から揮発し特性を変動させる。

【0021】上記の特性を満足するための熱処理条件は、原料となる有機化合物によって異なり、例えばコ

ルタールピッチでは400~600℃で5時間以上、ナフタレンピッチでは軟化点(粘度が100ボイズを示す温度)が245℃のピッチを用いる場合には400~550℃で3時間以上である。

【0022】上記の反応は一回の熱処理であっても良いが、より好ましくは、300~500℃の軟化溶解する温度で一度熱処理した後に、ヘキサン等の溶媒で洗浄し、さらに熱処理するほうがよい。

【0023】上記の特性を満たした熱処理生成物を、粉碎、分級して平均粒径を0.5~40μmの範囲、好ましくは、2~40μm、特に2~10μmの範囲であることが望ましい。40μmを超える場合には、油状媒体中で粒子が沈降を起こしやすくなる。0.5μmより小さな粒子では流体としたときの初期粘度が著しく大きくなって電気粘性効果が小さくなる。ここで記述される粒径とはコールターカウンターを用いて測定されるものである。

【0024】この炭素質粉末を、スピンドル油、トランス油、塩化パラフィン、シリコン油等の電気絶縁性油状媒体に1~60重量%、好ましくは20~50重量%均一に分散させ電気粘性流体を得る。炭素質粉末の量が1重量%未満では電気粘性効果は小さく、60重量%を超えると初期粘度が著しく大きくなって電気粘性効果が小さくなる。

【0025】

【実施例】以下に本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0026】(実施例1)ナフタレンをHF-BF<sub>3</sub>触媒を使用して重合反応することにより得られた実質的に

6

窒素、酸素、硫黄成分を含有しないナフタレンピッチ(三菱ガス化学(株)製AR<sup>®</sup> 軟化点245℃)を不活性雰囲気下、450℃、3時間熱処理した。この時ナフタレンピッチは300~450℃の温度範囲で液相状態を示した。かかる熱処理物を粉碎、分級して平均粒径を3.5~4.0μmの範囲に調整した。この時、粒径10μm以上の粒子および1.6μm未満の粒子の割合は1.0重量%以下であった。こうして得られた炭素質粉末をさらに乾燥窒素雰囲気下で450℃、470℃、480℃、500℃の4水準の温度で3時間再熱処理し、目的とする炭素質粉末を得た。炭素質粉末の炭化度(C/H)は、それぞれ2.12, 2.24, 2.30, 2.45であった。なお、炭素質粉末の炭化度(C/H)とは、元素分析による炭素原子と水素原子の数の比で定義される(実施例2以下も同様)。

【0027】この炭素質粉末をそれぞれ電気絶縁性油状媒体である室温での粘度が0.1ボイズのシリコンオイル油に36重量%均一に分散させ4種類の電気粘性流体を得た。これら流体の初期粘度はいずれも0.65ボイズであった。かかる電気粘性流体に室温で2kv/mmの電圧を印加し、この時の流体の粘度変化と流体中に流れる電流値を測定し、その電気粘性流体としての性能を評価した。粘度の測定は二重円筒型回転粘度計(内円筒半径25mm、外円筒半径26mm、内円筒高さ20mm)を使用し、内外円筒間に直流電圧を印加した時の剪断速度366/秒における見掛け粘度を測定した。得られた結果を比較例とともに表1に示した。

【0028】(実施例2)窒素、酸素、硫黄成分を実質的に含まないポリ塩化ビニルを不活性雰囲気下450℃で3時間熱処理した。この時450℃において熱処理物は液相状態であった。かかる熱処理物をさらにヘキサンで洗浄後、さらに乾燥窒素雰囲気下で450, 480, 500, 520℃の4水準の温度で3時間再熱処理し、4種類の炭素質粉末を得た。この時、炭素質粉末の炭化度(C/H)は、それぞれ2.30, 2.35, 2.45, 2.52であった。また、いずれの炭素質粉末もTGAでの室温~200℃の温度範囲における重量減少率は0.1重量%以下に調整した。かかる炭素質粉末を粉碎、分級によって平均粒径を3.5~4.0μmの範囲に調整した。この時10μm以上の粒子および1.6μm未満の粒子の割合はいずれも1.0重量%以下であり、目的とする炭素質粉末を得た。かかる炭素質粉末を、実施例1と同様に電気粘性流体を作成し、その性能を実施例1と同様に評価した。この流体の初期粘度はいずれも0.65ボイズであった。得られた結果を比較例とともに表1に示した。

【0029】(実施例3)フリーカーボンを含まないコールタールピッチ(窒素含有量、酸素含有量:各1.1重量%、1.0重量%)を不活性雰囲気下で510℃で3時間熱処理した。この時コールタールピッチは400

～500℃の熱処理時には液相状態を示した。かかる熱処理物をタール中油（沸点範囲120～250℃）で抽出、洗浄後、さらに乾燥窒素雰囲気中で350、400、450、500℃の4水準の温度で3時間再熱処理し、4種類の炭素質粉末を得た。この時、炭素質粉末の炭化度（C/H）はそれぞれ2.20、2.34、2.42、2.48であった。また、いずれの炭素質粉末も窒素雰囲気下での室温～200℃の温度範囲における重量減少率は0.1重量%以下に調整した。かかる炭素質粉末をさらに粉砕・分級して平均粒径を3.5～4.0μmの範囲に調整した。この時10μm以上の粒子および1.6μm未満の粒子の割合はいずれも1.0重量%以下であり、目的とする炭素質粉末を得た。かかる炭素質粉末を用いて実施例1と同様に電気粘性流体を作成し、その性能を実施例1と同様に評価した。この流体の初期粘度はいずれも0.66ポイズであった。得られた結果を比較例とともに表1に示した。

【0030】（比較例1）熱硬化性のフェノール樹脂（鐘紡（株）製ベルパール<sup>®</sup> R-500、窒素含有量、酸素含有量：各0.6重量%、1.9重量%）を粉砕分級して得られた平均粒径3～5μm、10μm以上の粒子および1.6μm未満の粒子の割合がいずれも1.0重量%以下の樹脂粉末を、乾燥窒素雰囲気中で530、540、550、560℃の4水準の温度で12時間熱処理した。得られた4種類の炭素質粉末は、いずれも粒子間に若干の融着が認められたがアトマイザーによる解砕で熱処理前の粒度に戻った。この時、炭素質粉末の炭化度

（C/H）は、それぞれ2.59、2.77、2.82、2.90であった。かかる炭素質粉末を実施例1と同様に電気粘性流体を作成し、その性能を実施例1と同様に評価した。この流体の初期粘度はいずれも0.75～1.1ポイズの範囲であった。得られた結果を表1に示した

【0031】（比較例2）窒素、酸素、硫黄成分を実質的に含まないポリ塩化ビニリデンを乾燥窒素雰囲気中で480、500、530、560℃の4水準の温度で3時間熱処理した。この時、いずれの粉末も固相状態で軟化溶解しなかった。かかる熱処理物をヘキサンで洗浄後、さらに乾燥窒素雰囲気中で480、500、530、560℃の4水準の温度で3時間再熱処理し、4種類の炭素質粉末を得た。この時の炭化度（C/H）は、それぞれ2.35、2.40、2.45、2.48であった。また、いずれの炭素質粉末もTGAでの室温～200℃の温度範囲における重量減少率は0.1重量%以下に調整した。かかる炭素質粉末を粉砕、分級によって平均粒径を3.5～4.0μmの範囲に調整した。この時10μm以上の粒子および1.6μm未満の粒子の割合はいずれも1.0重量%以下であり、目的とする炭素質粉末を得た。かかる炭素質粉末を実施例1と同様に電気粘性流体を作成し、その性能を実施例1と同様に評価した。この流体の初期粘度はいずれも0.77～1.2ポイズの範囲であった。得られた結果を比較例とともに表1に示した。

【0032】

表1 (その1) . 電気粘性流体の性能比較

	出発原料	最終処理温度 (℃)	初期粘度 (ポイズ)	電気粘性特性	
				粘性変化 (ポイズ)	電流値 (mA)
実施例 1	ナフタレン ピッチ	450	0.65	1.4	0.002
		470	0.65	6.0	0.015
		480	0.65	8.9	0.114
		500	0.65	9.2	0.152
実施例 2	ポリ塩化 ビニル	450	0.65	2.2	0.006
		480	0.65	5.4	0.020
		500	0.65	6.3	0.039
		520	0.65	8.8	0.252

表1 (その2) . 電気粘性流体の性能比較

	出発原料	最終処理温度 (℃)	初期粘度 (ポイズ)	電気粘性特性	
				粘性変化 (ポイズ)	電流値 (mA)
実施例 3	コールタール ピッチ	300	0.66	1.2	0.008
		400	0.66	5.0	0.025
		450	0.66	8.3	0.198
		500	0.66	8.9	0.287
比較例 1	フェノール 樹脂	530	0.75	1.4	0.046
		540	0.79	4.3	0.169
		550	0.90	7.1	0.516
		560	1.10	*	*

\* : 電流が流れすぎて測定不能

CLIPPEDIMAGE= JP406234985A

PAT-NO: JP406234985A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06234985 A

TITLE: ELECTROVISCOUS FLUID

PUBN-DATE: August 23, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HARAOKA, TAKUJI

HATANO, HITOMI

FUKUDA, NORIYOSHI

SAITO, TASUKU

OGINO, TAKAO

MARUYAMA, TAKAYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KAWASAKI STEEL CORP

BRIDGESTONE CORP

COUNTRY

N/A

N/A

APPL-NO: JP05021159

APPL-DATE: February 9, 1993

INT-CL (IPC): C10M103/02;B01J013/00 ;C01B031/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an electroviscous fluid which, upon application of a given voltage, undergoes a viscosity change at a lower value of electric current flowing through the fluid and which has a low initial viscosity.

CONSTITUTION: The electroviscous fluid is a dispersion of either a particulate carbonaceous substance produced through melting at 300-500deg;C or a particulate carbonaceous substance produced from a material scarcely containing

any nitrogen, oxygen, and sulfur.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio